

화염법을 이용한 나노입자의 제조 동향 및 전망

양상선 · 이재욱 · 김용진

한국기계연구원 부설 재료연구소 분말재료연구부

1. 서 론

나노입자는 크기가 약 1~100 nm에 해당하는 입자로서 그 크기가 작아질수록 표면 원자의 수는 상대적으로 증가하게 되므로, 입자의 크기가 작아질수록 체적특성은 감소하고 표면 특성이 두드러지게 나타나게 된다. 이러한 이유로 마이크로 크기 물질에서 나타나지 않았던 새로운 전자적, 광학적, 전기적, 자기적, 화학적, 기계적 특성들이 나노입자에서는 나타나게 된다¹⁻⁵⁾.

나노입자를 제조하는 여러 가지 방법 중에서 화염법은 여러 연구자들이 자신의 연구방법을 표현하는 Flame method, Flame aerosol synthesis, Flame synthesis, Flame spray synthesis, Flame reactor method, Flame metal combustion method 등의 개념을 포함하며 나노입자를 제조함에 있어 기상, 고상 및 액상의 전구체를 반응가스와 함께 반응기 내로 공급하여 키펴물질, 금속, 금속산화물, 금속질화물 및 금속탄화물 나노입자 등을 제조할 수 있는 방법으로 정의할 수 있다. 화염법은 기상법으로 나노입자를 제조하는 bottom-up 방법 중의 하나로써 고순도의 나노입자를 연속적으로 대량생산하는데 적합한 방법이며 변수조절이나 부가적인 장치에 의해 나노입자의 제특성을 조절할 수 있는 방법이다⁶⁻⁹⁾.

화염법으로 나노입자를 제조함에 있어 연구 분야는 크게 세 분야로 구분될 수 있다. 첫째는 화염법으로 나노입자 제조 시 나노입자의 생성 및 거동을 컴퓨터를 이용하여 예측하는 시뮬레이션 연구 분야이다. 또 다른 하나는 가장 활발히 연구되어지고 있는 분야인 다양하고 새로운 방법을 통하여 나노입자를 제조하고 응용하고자하는 나노입자의 제조 및 응용 연구 분야이다. 마지막으로는 스케터링, 전기적 특성 및 광학적 특성 등을 이용 나노입자의 특성 및 거동을 실시간 분석 또는 나노입자의 제조 후 전자현미

경 등의 분석기기를 이용 나노입자의 특성을 분석하는 나노입자 분석 연구 분야이다. 본 논문에서는 가장 활발히 연구되고 있는 화염법을 이용한 나노입자의 제조 및 응용에 대한 동향과 전망을 다루고자 한다.

화염법을 이용 나노입자를 제조하는 공정은 크게 전구체의 공급과 반응기에서 반응으로 나눌 수 있는데, 첫 번째 과정인 전구체를 공급하는 공정에서 전구체는 기체, 액체 고체가 모두 쓰일 수 있다. 카본 물질 제조를 위해서는 C_2H_2 와 같은 가스가 주로 쓰이며 금속계 나노입자, 금속산화물 및 질화물 나노입자 제조를 위한 전구체인 금속 염화물과 같은 액체, 또는 스프레이 방식의 공급을 위한 금속 유기물 및 염화물을 알콜과 같은 용매에 녹인 액체가 쓰일 수 있다. 고체로써는 금속유기물을 공급하거나 승화 시켜서 반응기로 공급하는 방법이 쓰이고 있다. 전구체를 공급하는 방법에 있어서는 가스상의 전구체는 가스 레귤레이터를 이용하여 공급하고 액상전구체는 버블러와 같은 액상/기상 변환기를 이용 기화시켜 공급하거나 스프레이하여 에어로졸 형태로 공급한다. 고체전구체의 경우에는 분말형태로 공급하거나 승화시켜 반응기내로 공급하는 방법이 쓰이고 있다. 이렇게 공급된 전구체는 버너와 같은 반응기 내에서 반응가스와 반응하여 나노입자를 생성하게 되는데, 반응가스는 반응기 주변의 온도를 높여 전구체를 열역학적으로 불안정하게 만들고 분해되어 보다 안정한 상태의 나노입자(산화물, 질화물 등)를 만들 수 있도록 하는 역할을 한다.

그럼 1에서 볼 수 있듯이, 전구체를 나노입자로 변화시키는 화염반응기는 화염을 형성하는 방법 또는 반응기내로의 반응 가스 공급 방법에 따라 크게 확산 화염(Coflow or Counterflow flame) 반응기와 예혼합 화염(Premixed flame) 반응기의 두 가지로 구분할 수 있다. 확산 화염반응기는 동축의 실린더에 반응가스와 활성가스를 각각 공급하여 동축류 버너

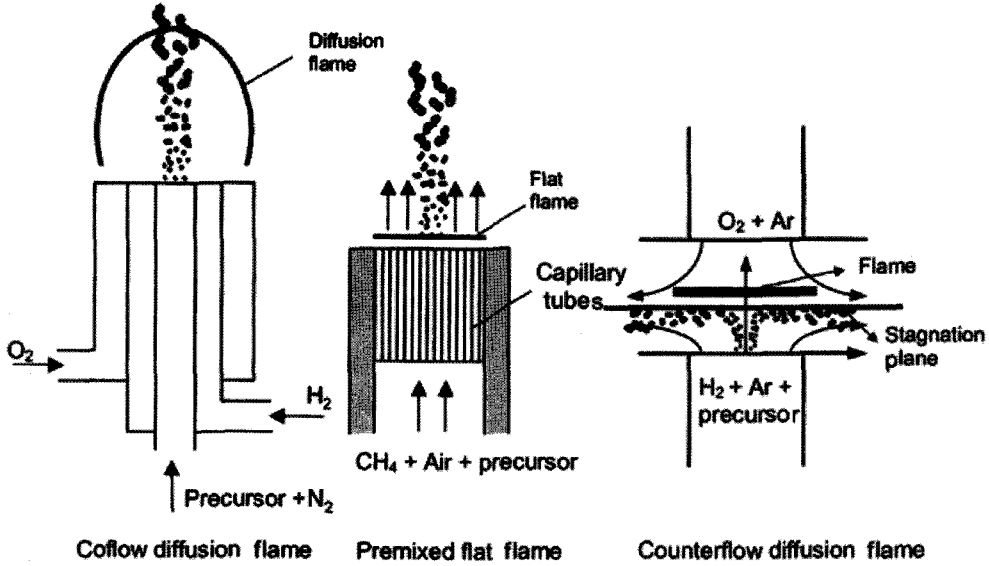


그림 1. 나노입자 제조를 위한 다양한 화염반응기의 개략도, coflow 확산화염, 예혼합 화염, counterflow 확산 화염⁹⁾.

끝단에서 확산 반응에 의해 화염을 형성하는 방법으로써 두 가스가 확산에 의해 점차 반응하므로 화염이 길게 나타나게 된다. 반면에 예혼합 화염은 반응가스와 활성가스 미리 혼합하여 반응기로 공급하므로 확산 화염에 비해 발화지점이 낮고 균일한 화염을 형성하게 된다. 화염법을 이용하여 나노입자 제조시 화염의 온도는 반응가스의 반응구간에서 약 1,000~2,400°C에 이르며, 반응존에 나노입자는 약 10~100 ms의 짧은 시간만 머무르면서 약 1~500 nm의 나노입자를 형성하게 된다. 이와 같이 화염온도,

체류시간, 가스유량 등의 여러 가지 변수의 조절을 통하여 나노입자의 제특성을 조절할 수 있다.

2. 해외 기술 동향

모든 과학기술 분야에서 그렇듯이 화염법에 의한 나노입자 제조 역시 서방 선진국에서는 수 십년 전부터 시작되었으며, 1980년대와 90년대를 거치면서 전산모사, 나노입자 제조 및 응용 등 여러 면에서 성숙된 연구를 수행하였다. 2000년대 초반에는 바이오

표 1. 화염법을 이용한 나노입자 제조의 해외 연구 동향⁹⁾

나노입자	전구체(상태)	화염생성가스	화염종류	연구그룹
Al ₂ O ₃	Al(CH ₃) ₃	CH ₄ /O ₂	확산화염	Rosner ¹⁰⁾
SiO ₂	SiH ₄	H ₂ /O ₂	확산화염	Wooldridge ¹¹⁾
TiO ₂	TiCl ₄	CH ₄ /O ₂	확산화염	Pratsinis ¹²⁾
SnO ₂	SnCl ₄	CH ₄ /O ₂	확산화염	Pratsinis ¹³⁾
ZrO ₂	ZrBu, ZrNt	CH ₄ /O ₂	예혼합화염	Helble ¹⁴⁾
GeO ₂ , SiO ₂	GeCl ₂ , SiCl ₄	H ₂ /O ₂	확산화염	Katz ¹⁵⁾
BaTiO ₃	BaAc, TiLac	H ₂ /O ₂	확산화염	Kodas ¹⁶⁾
YSZ	Y, Z-salts	EtOH	스프레이 화염	Helble ¹⁷⁾
TiN	TiCl ₄ , N ₂	NaK	스프레이 화염	Glassman ¹⁸⁾
TiB ₂	TiCl ₄ , BCl ₃	Na	확산화염	Axelbaum ¹⁹⁾
Ti	TiCl ₄	Na	확산화염	Zachariah ²⁰⁾
C ₆₀ , C ₇₀	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆ /O ₂	예혼합화염	Hoeard ²¹⁾
카본나노튜브	C ₂ H ₂ +Ni촉매	C ₂ H ₂ /H ₂	예혼합화염	Vander Wal ²²⁾

와 액상법의 연구에 비해 약간 주춤하는 경향이 있었으나, 고순도 나노입자의 대량생산과 가격적인 장점이 부각되면서 다시 연구가 활발해 지고 있다.

표 1에 해외 연구자들에 의해 수행된 화염법을 이용한 나노입자 제조 동향을 정리하였다⁹⁾. 표에서 볼 수 있듯이 나노입자를 제조하기 위한 전구체로서는 금속 염화물이 주로 이용되었으며, C_xH_y 계와 H_2/O_2 가스를 이용한 화염을 이용하여 제조하는 경향을 보였다.

Zachariah 그룹은 예혼합 화염을 이용하여 자기냉매로의 응용을 염두에 둔 산화철/실리카 복합 나노입자의 제조에 관한 연구를 수행하였다²³⁾. 100 nm이하의 실리카입자에 10 nm이하의 산화철이 분산된 복합나노입자를 제조하였으며 이 복합입자들은 넓은 온도구간에 걸쳐 초상자성 특성을 보였다.

Ehman 그룹은 실리카, 타이타니아, 타이타니아/실리카 나노입자를 메탄가스를 이용한 예혼합 화염을 이용하여 제조하였다²⁴⁾. 그녀는 화염 중에서 실험 변수에 따른 초기입자의 성장을 Koch와 Friedlander²⁵⁾의 충돌/소결 이론과 비교하는 실험을 수행하였으며, 실리카/타이타니아 복합 나노입자의 경우에는 실리카 내의 타이타니아 나노결정의 석출이 입자의 성장 중에 확산에 의해서 일어난다는 연구를 발표하였다. 복합입자에 있어서 입자간 균일성은 전구체 화학, 온도 및 역열학적 인자에 의해서 영향을 받는다고 보고하였다(표 2).

Biswas 그룹은 타이타니아 나노입자에 Fe를 첨가하여 타이타니아의 결정상 및 결정 크기를 조절하여 광촉매 특성을 향상시키고자 하였으며, 최근에는 화염에 급냉장치를 추가로 부착하여 나노입자의 제 특성을 조절하는 연구를 수행하였다^{26,27)}.

Pratsinis 그룹은 여러 가지 나노입자를 제조하는 불꽃염기 특성 제어에 관한 연구를 수행해오고 있으며, 최근에는 확산 화염 반응기 및 화염 스프레이 반응기를 개조하여 실리카와 타이타니아를 포함한 나노입자의 대량생산에 관한 연구를 수행해 오고 있다. 그는 실험실적 반응기를 상업적으로 이용 가능케 하여 시간당 약 1 kg이상을 제조하는데 성공하였다²⁸⁻³¹⁾.




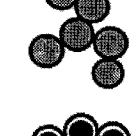

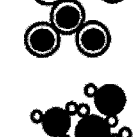

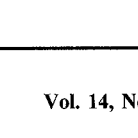
Janzen과 Roth는 저압 산소/수소 예혼합 화염을 이용하여 알루미늄, 산화철 및 산화주석 나노입자의 제조 및 특성 조절에 관한 연구를 수행하였다^{32,33)}.

Hung과 Katz는 counterflow 확산 화염에서 $TiCl_4$ 와 $SiCl_4$ 를 전구체로 하여 온도, 전구체 농도 및 가스 유량 등을 조절하여 타이타니아/실리카 복합입자의 생성과 특성을 조절하는 연구를 수행하였다^{34,35)}.

3. 국내 기술 동향

국내에서 화염법을 이용한 나노입자에 관한 연구는 1990년대 들어서 활발해지기 시작했으며 2000년

표 2. 복합입자의 입자간 균일성에 미치는 영향²⁴⁾

Precursor chemistry	Temperature	Miscible	Example morphology	Immiscible	Example morphology
Radical driven	High T	Uniform		Uniform	
Radical driven	Low T	Uniform		Uniform	
Thermally driven	High T	Uniform		Uniform	
Thermally driven	Low T	Segregated		Segregated	

이후에는 단순한 나노입자의 제조뿐만 아니라 특성 제어 및 복합화에 관한 연구가 주류를 이루고 있으며 대량 생산에 관한 연구도 활발히 진행 되고 있다.

한국지질자원연구원의 장희동 박사 그룹은 TEOS를 전구체로 하여 나노입자를 제조하고 철 또는 바나듐 등의 원소를 도핑시켜 나노입자의 복합화를 이용하여 광촉매 효과 등의 나노입자의 특성을 향상시키고자 하였다. 또한 최근에는 ITO나노입자를 제조하여 투명 전극의 응용가능성을 연구하는 등 나노입자의 복합화에 의한 특성 향상에 관한 연구를 수행하고 있다^{36,37)}.

카이스트의 박승빈 교수 그룹은 나노입자의 제조 및 특성 평가 연구를 수행하였으며 최근에는 화염 스프레이를 이용하여 고체 전극으로 응용이 가능한 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 를 제조하고 특성 평가하는 연구를 수행하였다³⁸⁾.

강원대학교 김교선 교수 그룹은 산소와 도시가스를 이용 확산화염을 발생하는 반응기내에 $TiCl_4$ 를 불활성가스인 질소를 이용하여 화염내로 공급하고 타이타니아 나노입자 제조 시 공정 변수(온도, 유량, 전구체 농도 등)가 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였으며, 타이타니아 나노입자의 가장 넓은 응용분야 중 하나인 광촉매로써의 응용에 관한 연구를 수행하

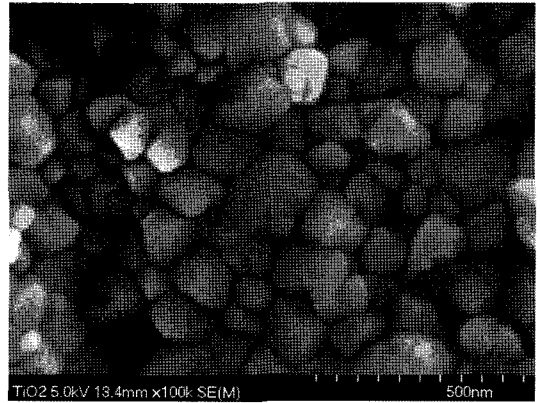


그림 3. 타이타니아 나노입자로 제조된 타이타니아 나노블록⁴¹⁾.

였다^{39,40)}.

서울대학교 최만수 교수 그룹은 나노입자의 제조, 컴퓨터 시뮬레이션을 통한 성장 예측은 물론 실시간 측정법에 관한 다양한 연구를 수행하였다.

화염 중에서 나노입자는 입자끼리 충돌과 융합에 의해서 그 크기 및 형태가 결정되는데 부산대 이동근 교수와 함께 화염 중 생성되는 나노입자에 강력한 열원인 레이저를 조사하여 나노입자의 충돌 단면적을 조절하여 입자의 응집을 최소화하고 크기와 결정성 등 나노입자의 특성을 조절하였으며, 나노입자의 벌크로 실제 응용에서 필수적인 결정립 크기가 100 nm이하인 나노블록을 제조하는데 성공하였다⁴¹⁾.

동일 화염 내에서 각기 다른 크기와 특성을 갖는 산화철 나노입자를 제조하였으며⁴²⁾, 나노레이저로 응용가능한 마그네시아 나노입자의 제조 및 특성 조절에 관한 연구를 수행하였다. 아세틸렌 가스에 강력한 이산화탄소 레이저를 조사하여 속이 비어있거나 비정질상태이고 테두리가 결정화된 새로운 카본 나노입자의 제조에 성공하였다⁴³⁾. 또한 나노입자의 복합화를 위한 새로운 나노입자 코팅장치를 개발하여 다양한 코어-셸 구조의 나노입자를 제조하였으며, 화염이 도입된 새로운 금속연소법을 개발하여 다양한 나노입자의 대량 생산에 관한 연구를 수행하였다.

국내외 연구소 및 대학의 연구는 예전에는 기존 벌크보다 특성 향상을 보이는 단일 나노입자의 생산 또는 특성이 조절된 나노입자의 생산에 주력하였으나, 최근에는 나노입자의 대량 생산, 복합화 및 다기능성화에 대한 연구와 새로운 제조 방법 개발에 관

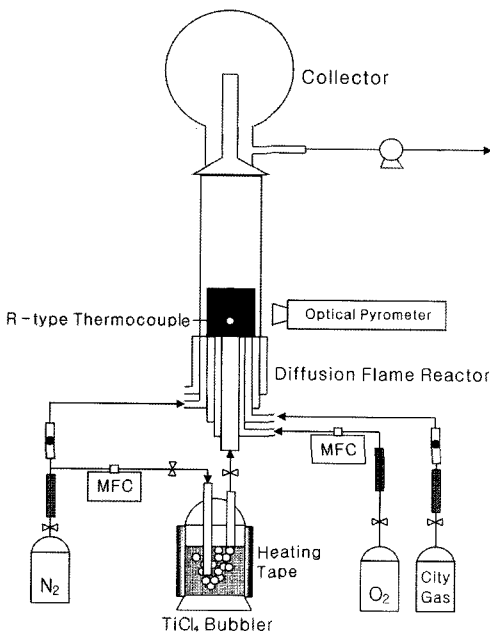


그림 2. 화염법을 나노입자 제조 장치⁴⁰⁾.

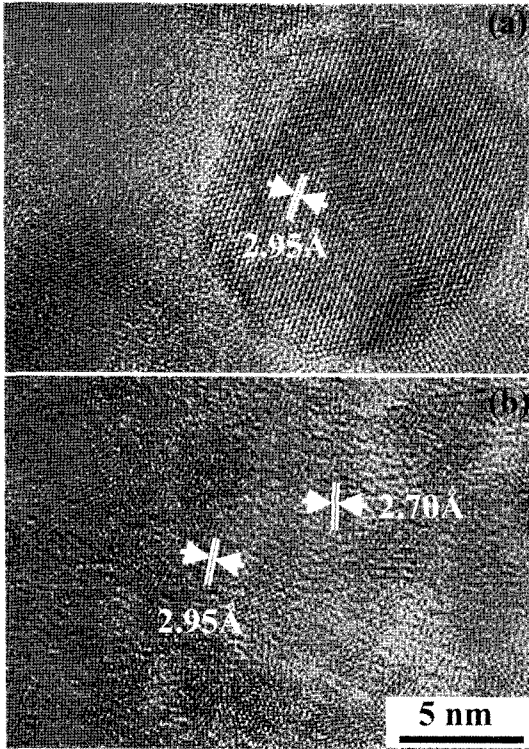


그림 4. 동일 화염 중에서 제조된 자기 다른 특성을 갖는 산화철 나노입자의 투과전자현미경 사진 (a) Ferri-magnetism을 보이는 약 20 nm 크기의 감마상, (b) Superparamagnetism을 보이는 약 3 nm 크기의 알파, 감마 혼합상⁴²⁾.

한 연구가 꾸준히 수행되고 있다.

4. 기업체 기술 동향

화염법으로 제조된 나노입자를 응용하기 위한 기업의 연구도 활발히 진행되고 있으며, 다양한 단일 및 복합 나노입자를 Nanophase사(미국), Carbot사(미국), Degussa사(독일) 및 Ishihara사(일본)에서 판매하고 있다.

미국의 Carbot사는 카본, 실리카, 타이타니아 및 알루미늄 나노입자를 화염법으로 제조해서 판매하고 있으며 카본-실리카 dual phase 입자를 제조하여 나노복합입자를 촉매 분야 및 잉크젯 프린터용 재료에 응용에 관한 연구도 진행하고 있다⁴⁴⁾.

미국의 Nanophase사는 새로운 방법인 Physical Vapor Synthesis(PVS)를 개발하여 나노입자를 대량 생산하고 있다. PVS는 금속 원료를 증기화 한 뒤

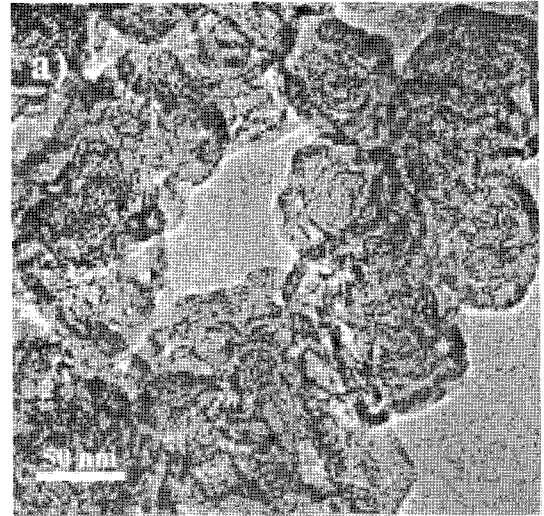


그림 5. 결정화된 테두리를 갖고 속이 비거나 비정질인 새로운 카본 나노입자⁴³⁾.

반응가스를 주입하여 반응시켜 금속산화물을 만든 뒤 냉각시켜 나노입자를 제조하는 방법으로써 8~75 nm의 나노입자의 대량 생산이 가능한 방법이다. 주로 산화철, 산화아연, 알루미늄, 희토류계 금속 산화물, 산화주석 등을 생산 및 판매하고 있으며, 제 3원소가 도핑된 나노입자 또는 ITO등의 복합 나노입자에 관한 연구도 수행하고 있다⁴⁵⁾.

독일의 Degussa사는 반응기의 압력을 20 kPa까지 조절이 가능한 저압 화염반응기를 개발하여 반응의 회색효과 및 체류시간 조절을 이용 나노입자의 응집을 감소시키고 크기를 조절하는 연구를 수행하고 있다. 타이타니아, 실리카, 산화철 등의 다양한 종류의 나노입자를 제조 및 판매하고 있으며 자성을 띠는 실

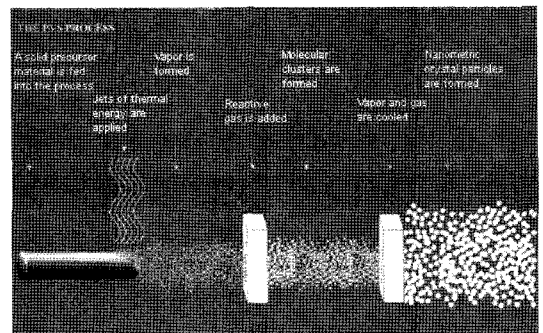


그림 6. Nanophase사의 나노입자의 대량 생산을 위한 PVS 장치 개략도⁴⁵⁾.

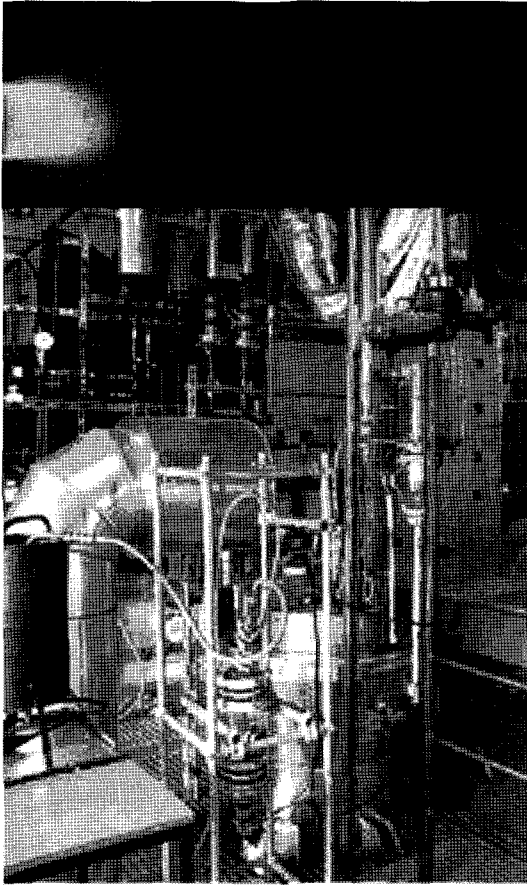


그림 7. 나노입자 대량 생산을 위한 Degussa의 저압 화염반응기⁴⁶⁾.

리카(Magsilica)와 같은 다기능성 복합나노입자의 개발과 판매에 주력하고 있다⁴⁶⁾.

이렇듯 기업체에서도 시간당 수 kg이상을 생산할 수 있는 대량 생산에 기반을 두고 특성이 조절된 나노입자를 생산하거나, 다양한 복합나노입자 또는 다기능성 나노입자를 제조하고자 하는 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

5. 결 론

나노입자를 생산할 수 있는 다양한 방법 중에서 화염법은 특성이 조절된 고순도 나노입자의 대량생산이 가능하다는 장점으로 인해 세계적으로 기업, 대학 및 연구소 등의 많은 연구자들에 의해 꾸준한 연구와 발전을 해오고 있다. 화염법으로 제조된 나노입자는 우수한 특성과 저렴한 가격으로 향후 나노입자

시장을 선점해 나갈 것으로 판단된다. 국내 연구진의 화염법을 이용한 나노입자의 제조에 있어서는 뒤늦게 출발하였지만 현재는 세계적으로 동등한 위치에서 연구와 개발을 진행하고 있다고 해도 과언은 아니다. 화염법을 이용한 나노입자의 제조 및 응용 기술을 선도하기 위해서는 나노입자의 대량 생산을 위한 새롭고 견고한 방법 개발, 나노입자의 복합화, 다기능화 및 응용 연구를 충분한 재정적 지원 하에 체계적이고 다학제간 협력에 의해 추진되어야 한다고 판단된다.

참고문헌

1. H. Gleiter: Prog. Mater. Sci., **33** (1989) 223.
2. R. W. Siegel: Mater. Sci. Eng. B, **19** (1993) 37.
3. R. Pool: Science, **248** (1990) 1186.
4. J. S. Lee: Trends in Metals and Materials Engineering, **14** (2001) 24 (Korean).
5. J. C. Kim, C. J. Choi and B. K. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 353 (Korean).
6. S. E. Pratsinis: Prog. Energy Combust., **24** (1998) 197.
7. M. S. Wooldridge: Prog. Energy Combust., **24** (1998) 63.
8. M. Choi: J. of Nanoparticle Research, **3** (2001) 201.
9. D. E. Rosner: Ind. Eng. Chem. Res., **44** (2005) 6045.
10. D. E. Rosner and J. J. Pyykonen: AIChE Journal, **48** (2002) 476.
11. M. S. Wooldridge, P. V. Torek, M. Donovan, M. Hall, T.A. Miller, T.R. Palmer and C. R. Shrock: Combust. Flame, **131** (2002) 98.
12. P. T. Spicer, O. Chaoul, S. Tsantilis and S. E. Pratsinis: J. Aerosol Sci., **33** (2002) 17.
13. W. Zhu and S. E. Pratsinis: AIChE Journal, **43** (1997) 2657.
14. A. U. Limaye and J. J. Helble: J. Am. Ceram. Soc., **86** (2003) 273.
15. C. H. Hung, P. F. Miquel and J. L. Katz: J. Mater. Res., **7** (1992) 1870.
16. J. H. Brewster and T. T. Kodas: AIChE Journal, **43** (1997) 2665.
17. J. J. Helble: J. Aerosol Sci., **29** (1998) 721.
18. I. Glassman, K. A. Davis and K. Brezinsky: 24th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, PA (1992) 1877.
19. D. P. DuFaux and R. L. Axelbaum: Combust. Flame, **100** (1995) 350.
20. K. L. Steffens, M. R. Zachariah, D. P. DuFaux and R. L. Axelbaum: Chem. Mater., **8** (1996) 1871.
21. J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L.

- LaFleur and M. E. Johnson: *Nature*, **352** (1991) 139.
22. R. L. Vander Wal and L. J. Hall: *Chem. Phys. Lett.*, **349** (2001) 178.
23. M. R. Zachariah, M. I. Aquino, R. D. Shull and E. B. Steel: *Nanostructured Materials*, **5** (1995) 383.
24. S. H. Ehrman, S. K. Friedlander and M. R. Zachariah: *J. Aerosol Sci.*, **29** (1998) 687.
25. W. Koch and S. K. Friedlander: *J. Colloid Interface Sci.*, **140** (1990) 419.
26. Z. Wang, G. Yang, P. Biswas, W. Bresser and P. Boolchand: *Powder Technology*, **114** (2001) 197.
27. J. Jiang, D.R. Chen and P. Biswas: *Nanotechnology*, **18** (2007) 285603.
28. S. E. Pratsinis, W. Zhu and S. Vemury: *Powder Technology*, **86** (1996) 87.
29. S. E. Pratsinis: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24** (1998) 197.
30. K. Wegner and S. E. Pratsinis: *Chemical Engineering Science*, **58** (2003) 4581.
31. R. Mueller, L. Madler and S. E. Pratsinis: *Chemical Engineering Science*, **58** (2003) 1969.
32. C. Janzen, P. Roth and B. Rellinghaus: *Journal of Nanoparticle Research*, **1** (1999) 163.
33. D. Lindackers, C. Janzen, B. Rellinghaus, E. F. Wassermann and P. Roth: *Nanostructured Materials*, **10** (1998) 1247.
34. C. H. Hung and J. L. Katz: *Journal of Materials Research*, **7** (1992) 1861.
35. C. H. Hung, P. F. Miquel and J. L. Katz: *Journal of Materials Research*, **7** (1992) 1870.
36. H. Jang: *Aerosol Science and Technology*, **30** (1999) 477.
37. H. Jang: *Powder Technology*, **119** (2001) 102.
38. D. Seo, K. Ryu, S. B. Park, K. Y. Kim and R. H. Song: *Materials Research Bulletin*, **41** (2006) 359.
39. B. S. Chae and K. S. Kim: *HWAHAK KONGHAK*, **37** (1999) 1 (*Korean*).
40. S. K. Choi, D. J. Kim, S. C. Shin, M. G. So and K. S. Kim: *HWAHAK KONGHAK*, **40** (2002) 516 (*Korean*).
41. D. Lee, S. Yang and M. Choi: *Applied Physics Letters*, **79** (2001) 2459.
42. S. Yang, J. H. Yi, S. Son, J. Jang, I. S. Altman, P. V. Pikhitsa and M. Choi: *Applied Physics Letters*, **83** (2003) 4842.
43. M. Choi, I. S. Altman, Y. J. Kim, P. V. Pikhitsa, S. Lee, G. S. Park, T. Jeong, and J. B. Yoo: *Advanced Materials*, **16** (2004) 1721.
44. <http://www.carbot-corp.com>
45. <http://www.nanophase.com>
46. <http://www.degussa.com>